

Лекция 2 Строение атома

План лекции:

1. Атомно-молекулярное учение.
2. Понятие о квантовой механике. Двойственная природа электрона. Волновые свойства материальных объектов. Волновая функция. Электронная плотность.
3. Состав атомных ядер.
4. Квантовые числа. Спин элементов. Атомные орбитали.
5. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Правило Хунда. Последовательность энергетических уровней и подуровней. Магнитные и электрические характеристики атомов.

1 Атомно-молекулярное учение

В основе атомно-молекулярной теории строения вещества лежит представление о возможности разделения физического тела на малые части, каждая из которых сохраняет химические свойства тела. Эти части были названы молекулами. Молекулы сложного состава можно разделить на части, называемые атомами.

В конце 19 – начале 20 вв. были открыты явления, заставляющие сделать предположение о сложности строения атомов и молекул. Изучение прохождения электрического тока через газы и растворы позволило обнаружить электрон, а также ионы, которые делятся на катионы и анионы. В 1896г. А. Беккерель открыл явление радиоактивности урана; среди частиц, образующихся при распаде урана, также оказались электроны.

В 1904г. В. Томсон и Д.Д. Томсон предложили модель строения атома. Атом представляет положительно заряженный шар, в котором вкраплены отрицательно заряженные электроны. При прохождении луча электронов через атом искривление их траектории происходит за счет сил отталкивания, действующих со стороны атомных электронов. Данная модель получила название «**пудинг с изюмом**».

В 1904г. Х. Нагаока предложит иную модель строения атома (**модель «Сатурн»**): атом имеет строение, напоминающее строение планеты Сатурн с ее кольцами спутников. Основная часть атома – положительно заряженный шар, вокруг которого по кольцевым орбитам вращаются электроны. Х. Нагаока показал, что эта модель механически устойчива, но отметил, что согласно законам электродинамики электроны должны были бы излучать электромагнитные волны, теряя кинетическую энергию и уменьшая свою скорость, пока не упадут на ядро.

В 1898 году другие французские ученые Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри исследуя промышленные отходы урановой руды и применяя оригинальные методы анализа, открыли 2 новых элемента - Po и Ra. В 1903 году Марии Склодовская-Кюри и Пьер Кюри за исследования в области радиоактивности была присуждена Нобелевская премия. После смерти мужа в 1910 году Мария впервые получила чистый радий из его солей. В 1911 году ей второй раз была присуждена Нобелевская премия; она явилась

единственным ученым, дважды при жизни получившим Нобелевскую премию.

В 1911 году анг.физ. Э. Резерфордом (Англия) был проведен ряд экспериментов. Суть эксперимента заключалось в том, что он брал свинцовый сосуд, внутри которого находился радиоактивный элемент испускающий α – частицы через узкое отверстие сосуда. Для регистрации этих частиц ученый использовал экран, на котором была нанесена тонкая пластинка специального вещества. α – частицы, взаимодействуя с этим веществом, вызывали кратковременную вспышку. Если на пути α – частиц поместить тонкую золотую фольгу, то при взаимодействии с ней площадь пятна увеличивалась. Это свидетельствует о том, что частицы рассеиваются.

В результате анализа этого эксперимента Э. Резерфорд в 1911 г. предложил планетарную (ядерную) модель строения атома. Суть этой модели сводится к следующим утверждениям:

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра, очень малого по размерам.

2. Весь положительный заряд и основная масса атома сосредоточена в ядре.

3. Вокруг ядра вращаются отрицательно заряженные электроны как планеты вокруг Солнца.

Так как атом в целом является электронейтральной частицей, то суммарный заряд ядра должен быть равен суммарному заряду электронов. Таким образом, положительный заряд ядра каждого атома, а также число движущихся в поле ядра электронов равны порядковому номеру элемента.

Например, порядковый номер фосфора равен 15. Следовательно, атом фосфора содержит 15 электронов, а заряд ядра его атома равен +15. Подобным образом можно представить состав атомов и других элементов. Ядро атома водорода называют протоном.

Ядерная модель имеет некоторые недостатки. Согласно законам электродинамики, вращающаяся вокруг некоторого центра заряженная частица является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро.

Для объяснения устойчивости атомов датский физик Нильс Бор в 1913 г. сформулировал следующие постулаты:

1. Электрон может вращаться по определенным круговым орбитам, не излучая энергии.

2. Ближайшая к ядру орбита отвечает нормальному, наиболее устойчивому состоянию атома.

3. Поглощение и излучение атомом энергии происходят лишь при перескоке электрона с одной орбиты на другую.

Для получения уравнения, описывающего величину испускаемой или поглощаемой энергии, Н. Бор использовал гипотезу **Макса Планка** (Германия), согласно которой энергия поглощается и испускается

мельчайшими порциями – квантами. Величина кванта энергии E пропорционально частоте излучения ν :

$$E = h\nu.$$

В этом выражении h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж•с.

Согласно постулату Бора величина энергии ΔE , которую излучает или поглощает электрон при переходе с одной стационарной орбиты на другую, равна:

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1.$$

Исходя из указанных выше предположений, Бор разработал теорию строения атома водорода, используя уравнения классической механики и электродинамики, которая хорошо согласовывалась с экспериментальными данными. Вместе с тем теория Бора оказалась неспособной описать строение многоэлектронных атомов, а также объяснить природу химической связи.

Строение атомов и состояние электронов в многоэлектронных атомах описывает квантовая механика – современная теория строения атомов, которая учитывает волновые свойства микрообъектов, из которых состоят атомы.

2 Понятие о квантовой механике. Двойственная природа электрона. Волновые свойства материальных объектов. Волновая функция. Электронная плотность.

2.1. Квантовая механика. В 20-е годы XX века возник новый раздел физики, описывающий движение и взаимодействие микрочастиц, – квантовая (или волновая) механика. Она основывается на представлении в квантовании энергии, волновом характере движения микрочастиц и вероятностном методе описания микрообъектов.

В это время исследования ряда явления (излучение раскаленных тел, фотоэффект, атомные спектры) привели к выводу, что энергия распространяется и передается, поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями – **квантами**. Энергия системы микрочастиц также может принимать только определенные значения, которые являются кратными числами квантов. Т.о., энергия этих систем может изменяться лишь скачкообразно или квантуется.

Предложение о квантовании энергии впервые было высказано М. Планком (1900г.) и позже обосновано А. Эйнштейном (1905г.). Энергия кванта ΔE зависит от частоты излучения ν :

$$\Delta E = h\nu,$$

где h – универсальная постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж*с.

Частота колебаний и длина волны связаны соотношением

$$\lambda\nu = c,$$

где c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Чем меньше длина волны (т.е. чем больше частота колебаний), тем больше энергия кванта и, наоборот, чем больше длина волны, тем меньше

энергия кванта. Т.о., ультрафиолетовые и рентгеновские лучи обладают большей энергией, чем, скажем, радиоволны или инфракрасные лучи.

2.2 Волновой характер движения микрочастиц. Как известно, для описания электромагнитного излучения привлекают как волновые, так и корпускулярные представления: с одной стороны, излучение распространяется как волна и характеризуется длиной волны; с другой стороны, оно состоит из микрочастиц – фотонов, переносящих кванты энергии. Явления дифракции и интерференции ЭМ излучения доказывают его волновую природу. В тоже время ЭМ излучение обладает энергией, массой, производит давление и т.д.

В 1924г. Л. Де Бройль предложил распространить корпускулярно-волновые представления на все микрочастицы, т.е. движение любой микрочастицы рассматривать как волновой процесс. Математически это нашло выражение в соотношении де Бройля, согласно которому частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

$$\lambda = h / m v.$$

Гипотеза де Бройля была экспериментально подтверждена обнаружением у потока электронов дифракционного и интерференционного эффектов.

Двойственную природу микрочастиц объясняет установленный В. Гейзенбергом в 1927г. **принцип неопределенности**: невозможно одновременно определить и скорость (или импульс $p = m v$) и положение микрочастицы (ее координаты). Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид:

$$\Delta q \Delta v \geq h/m.$$

Из данного соотношения следует, что чем точнее определены координаты частицы (чем меньше неопределенность q), тем менее определенной становится величина ее скорости (больше Δv) и наоборот.

Квантование энергии, волновой характер движения микрочастиц, принцип неопределенности – все это показывает, что классическая механика непригодна для описания поведения микрочастиц. Так, состояние электрона в атоме нельзя представить как движение материальной частицы по какой-то орбите. Квантовая механика отказывается от уточнения положения электрона в пространстве; она заменяет классическое понятие точного нахождения электрона понятием *статистической вероятности* нахождения электрона в данной точке пространства или в элементе объема dV вокруг ядра.

2.3 Волновая функция. Электронная плотность. Т.к. движение электрона имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движение в атоме при помощи так называемой волновой функции ψ . В разных точках атомного пространства эта функция принимает разные значения. Математически это записывается равенством $\psi = \psi(x, y, z)$, где x, y, z – координаты точки. Имеет определенный физический смысл ее квадрат

ψ^2 ; он характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке атомного пространства.

Величина $\psi^2 dV$ представляет собой вероятность обнаружения рассматриваемой частицы в элементе объема dV .

В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об *электронном облаке*, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона. Одна из возможных форм электронного облака в атоме показана на рис. 1.

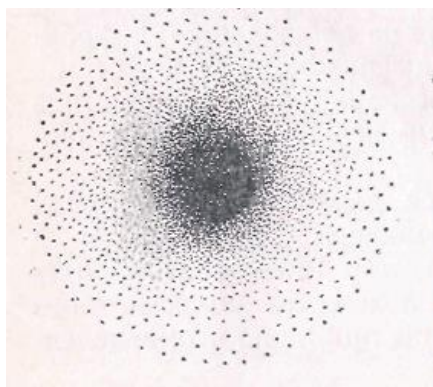


Рисунок 1 - Электронное облако

Очевидно, чем прочнее связь электрона с ядром, тем электронное облако меньше по размерам и плотнее по распределению заряда. Электронное облако часто изображают в виде граничной поверхности (охватывающей примерно 90% электронного облака). При этом обозначение плотности с помощью точек опускают. Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют *орбиталью*.

3 Состав атомных ядер

Атом – сложная микросистема находящихся в движении элементарных частиц: положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Носителем положительного заряда ядра является протон (символ p). В ядра атомов всех элементов, за исключением водорода, входят протоны и нейтроны (символ n). Их общее название – нуклоны.

В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Массой электронов по сравнению с массой ядра можно практически пренебречь.

Составные части атома

Частица	Заряд, Кл	Масса, а.е.м
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00055
Протон	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1,00728
Нейтрон	0	1,00866

Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма протонов и нейтронов соответствует его массовому числу. Например, в ядре

атома гафния ${}_{72}^{178}\text{Hf}$ содержится 72 протона и $178 - 72 = 106$ нейтронов, что кратко записывается так: (72 p, 106 n).

Атомную массу обычно выражают в относительных единицах. Под относительной массой элемента понимают отношение массы атома к $1/12$ массы атома изотопа углерода ${}^{12}\text{C}$. Другой важной характеристикой ядра является массовое число A , которое равно общему числу протонов Z и нейтронов N , входящих в состав ядра.

Атомы с одинаковым числом нуклонов (A) называются **изобарами**. Атомы с одинаковым числом протонов (Z) называются **изотопами**, а с одинаковым числом нейтронов (N) – **изотонами**.

Изотопы	Изобары	Изотоны
${}_{20}^{40}\text{Ca}$, (20 p, 20 n)	${}_{18}^{40}\text{Ar}$, (18 p, 22 n)	${}_{54}^{136}\text{Xe}$, (54 p, 82 n)
${}_{20}^{42}\text{Ca}$, (20 p, 22 n)	${}_{19}^{40}\text{K}$, (19 p, 21 n)	${}_{56}^{138}\text{Ba}$, (56 p, 82 n)
${}_{20}^{43}\text{Ca}$, (20 p, 23 n)	${}_{20}^{40}\text{Ca}$, (20 p, 20 n)	${}_{57}^{139}\text{La}$, (57 p, 82 n)

Некоторые элементы в периодической системе расположены не в порядке увеличения их атомных масс, например, Ar (39,948) – K (39,102); Co (58,933) – Ni (58,71); Te (127,60) – I (126,904); Th (232,038) – Pa (231,036). Это связано с тем, что **атомная масса элемента равна среднему значению массовых чисел всех его природных изотопов с учетом их распространенности**. Например, атомная масса хлора равна 35,5, так как природный хлор состоит на 75,4% из изотопов с массовым числом 35 и 24,6% с массовым числом 37. В частности, атомная масса кобальта определяется изотопом с большим массовым числом, поскольку этот изотоп встречается в природе в большем количестве, а у никеля преобладает изотоп с меньшим массовым числом.

Тяжелый радиоактивный изотоп иода с массовым числом 129, ранее существовавший на нашей планете, уже распался и превратился в ксенон (в настоящее время иод представлен в природе единственным изотопом с массовым числом 127). Исчезновение ${}_{53}^{129}\text{I}$ привело к аномально высокому содержанию изотопа ${}_{54}^{129}\text{Xe}$ в атмосферном ксеноне и к снижению относительной атомной массы иода. В результате возникла аномалия в последовательности величин атомных масс теллура и иода.

Таким образом, анализ изотопного состава элементов позволил объяснить «противоречие», заключающееся в том, что некоторые элементы (см. выше) располагаются в таблице Д.И. Менделеева не в порядке увеличения их атомных масс.

Содержание изотопов ряда элементов в природе не является постоянным. Оно отличается для различных геологических образцов. Для таких элементов величины A_r не могут быть приведены с высокой степенью точности. Если элемент имеет один стабильный изотоп, его относительная атомная масса приведена в периодической системе с точностью пяти или шести значащих цифр.

Масса ядра всегда несколько меньше суммы масс входящих в его состав протонов и нейтронов. Это различие получило название дефекта массы. Дефект массы преобразуется в энергию связи ядра – такую энергию, которую необходимо затратить, чтобы разделить ядро на отдельные протоны и нейтроны. Если дефект массы равен Δm , то величина выделяющейся при образовании ядра из нуклонов энергии E может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:

$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

где c – скорость света ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

Величину дефекта массы и количество энергии, выделяемой при образовании ядра легко подсчитать для атомов химических элементов, имеющих один стабильный изотоп. К числу таких элементов относится, например, алюминий ${}_{13}^{27}\text{Al}$

Рассчитаем величину дефекта массы для атома алюминия. В состав ядра этого атома входят 13 протонов и 14 нейтронов. Следовательно, атомная масса одного атома алюминия (в а.е.м) должна равняться (без учета массы электронов):

$$M(\text{Al}) = 1,00728 \cdot 13 + 1,00866 \cdot 14 = 13,09464 + 14,12124 = 27,21588 \text{ а.е.м.}$$

Между тем она составляет 26,98154 (см. периодическую таблицу элементов). Таким образом, дефект массы Δm окажется равным:

$$\Delta m = 27,21588 - 26,98154 = 0,23434 \text{ а.е.м.} = 0,23434 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} = 3,89 \cdot 10^{-28} \text{ кг.}$$

Выделяющаяся при образовании 1 моль атомов алюминия энергия равна:

$$E = \Delta m \cdot c^2 \cdot N_A = 3,89 \cdot 10^{-28} (3 \cdot 10^8)^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,10 \cdot 10^{13} \text{ Дж.}$$

Полученная величина свидетельствует о выделении огромной энергии при образовании ядер атомов в процессе их синтеза из элементарных частиц (протонов и нейтронов).

4 Квантовые числа. Спин элементов. Атомные орбитали.

Квантовые числа

Состояние электронов в атомах описывается четырьмя квантовыми числами: главным n , побочным l , магнитным m_l , магнитным спиновым m_s .

Главное квантовое число, n – может принимать значения 1, 2, 3 и до бесконечности. Оно определяет:

- общую энергию электрона на данной орбитали;
- расстояние электрона от ядра (размер орбитали);
- номер электронного слоя, на котором находится данный электрон;
- максимальное количество электронов, которые могут находиться

на электронном слое с номером n .

Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением n называют электронным слоем (энергетическим уровнем).

Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами

Значение n	1	2	3	4	5	6
Обозначение электронного слоя	K	L	M	N	O	P
Максимальное число	2	8	18	32	50	72

электронов на данном слое N_n						
---------------------------------	--	--	--	--	--	--

Максимальное число электронов N_n , которые могут находиться на электронном слое с номером n равно:

$$N_n = 2n^2$$

Таким образом, на первом электронном слое может находиться не более двух электронов, на втором – 8, на третьем 18 и т.д.

Орбитальное квантовое число. Формы орбиталей.

Для характеристики формы орбитали, а следовательно, и формы электронного облака вводится **орбитальное или азимутальное квантовое число l** , которое имеет значения 0, 1, 2, 3, ..., (n — 1).

Побочное квантовое число l определяет:

- орбитальный момент импульса электрона,
- форму электронной орбитали (ее тип),
- энергетическое состояние электронов на данной электронной оболочке в многоэлектронном атоме,
- максимальное количество электронов, которое может находиться на данной электронной оболочке.

Орбитальное квантовое число l обычно обозначают буквами в соответствии со схемой

Орбитальное квантовое число l	0 1 2 3 4 5
Обозначения	s p d f g h

Для каждого значения n орбитальное квантовое число l принимает значения, заключенные между 0 и (n - 1):

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение орбитали (электронного облака)
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Таким образом, для электрона первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали, для второго энергетического уровня ($n = 2$) возможны две формы орбиталей, для третьего уровня ($n = 3$) — три и т. д.

Согласно квантовомеханическим расчетам s-орбитали имеют форму шара, p-орбитали - форму гантели, d- и f- орбитали — более сложные формы. Формы граничных поверхностей s-, p- и d-орбиталей показаны на рис. 2. На изображении граничной поверхности часто указывают также знак волновой функции.

Для обозначения состояния электрона главное квантовое число ставят перед символом орбитального квантового числа. Например, 4s означает

электрон, у которого $n = 4$ и $l = 0$ (облако имеет форму шара); $2p$ означает электрон, у которого $n = 2$ и $l = 1$ (облако имеет форму гантели) и т. д.

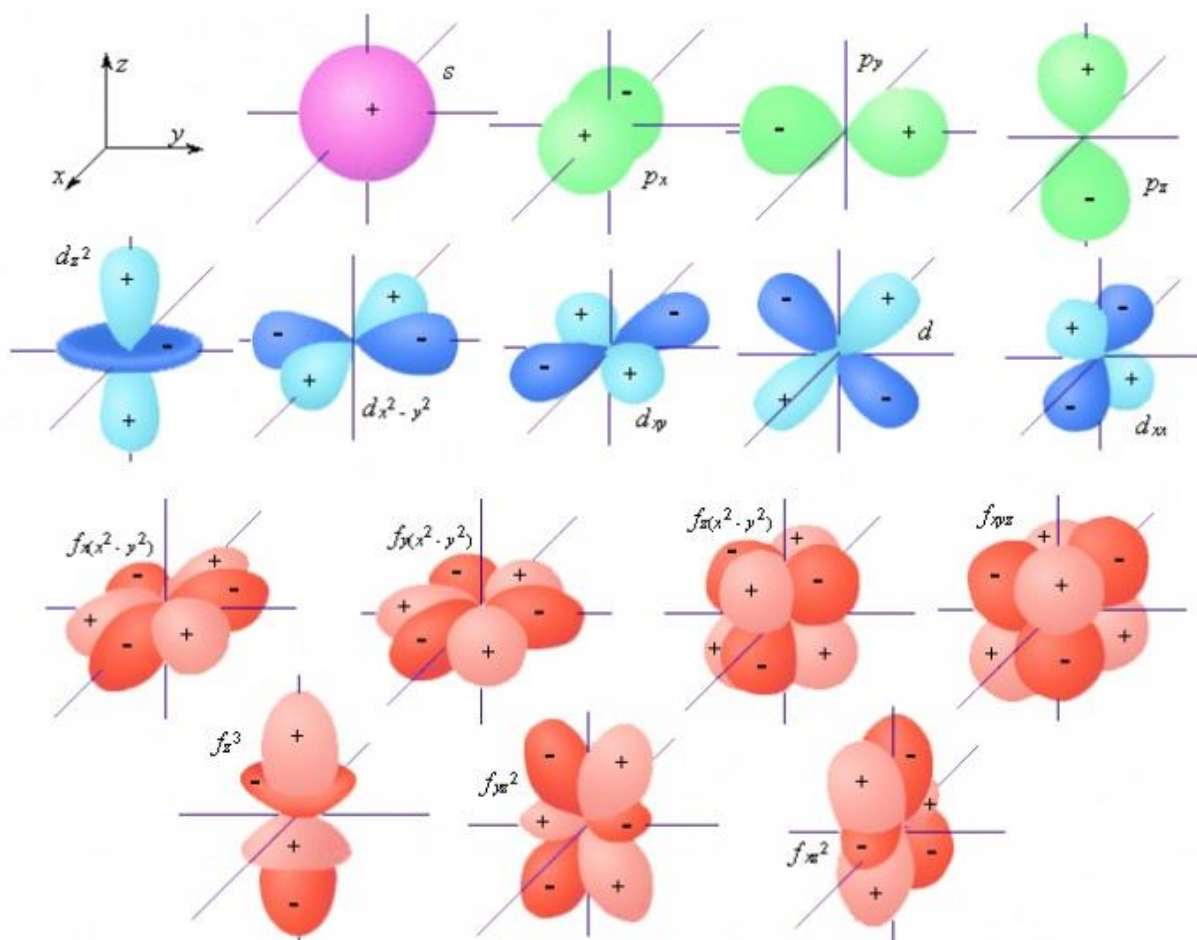


Рисунок 2 - Формы s-, p-, d-, f - орбиталей

Магнитное квантовое число. Пространственная ориентация орбиталей. Для характеристики пространственного расположения орбиталей (облаков) применяется третье квантовое число m_l , называемое *магнитным*. Оно имеет следующие значения: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots, \pm l$

Магнитное квантовое число m_l определяет:

- величину проекции орбитального момента импульса электрона на ось Z;
- ориентацию электронных p-орбиталей в пространстве и конфигурацию d-орбиталей;
- число орбиталей на данной электронной оболочке, которое равно числу значений магнитного квантового числа.

Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и указывает на число орбиталей с данным значением l . Число орбиталей с данным значением l равно $(2l + 1)$.

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей с данным значением l
---------------------------------	---------------------------------	--

0	0	1
1	1, 0, -1	3
2	2, 1, 0, -1, -2	5
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

s-Состоянию отвечает одна орбиталь, p-состоянию — три, d-состоянию - пять, f-состоянию - семь и т.д.

Орбитали с одинаковой энергией называются **вырожденными**. Таким образом, p-состояние вырождено трехкратно, d-состояние — пятикратно, а f-состояние — семикратно. Общее число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 .

По характеру ориентации в пространстве p-орбитали обозначаются p_x , p_y и p_z . d-Орбитали, ориентированные своими лепестками по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 , а d-орбитали, ориентированные лепестками между осями координат, обозначают d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} (рис. 2).

Различие в ориентации электронных облаков относительно друг друга позволяет объяснить спектры атомов в магнитном поле. В спектрах атомов, помещенных во внешнее магнитное поле, происходит расщепление линий — возникновение новых близлежащих линий, поскольку в магнитном поле энергия электронов изменяется. Энергетические изменения при действии магнитного поля можно объяснить различием в характере расположения электронных облаков относительно друг друга, а, следовательно, и различными «дозволенными» углами поворота каждого из них в магнитном поле.

Спиновое квантовое число. Оно характеризует движение электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке и против). Спиновое квантовое число принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Каждой орбитали соответствует два электрона с противоположными спинами (спин — это вращение электрона). Электронная емкость энергетического уровня равна $2n^2$.

Подведем некоторые итоги сказанному. Состояние электрона в атоме может быть описано с помощью четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s . Они характеризуют спин, энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно его пребывание около ядра. При переходе атома из одного квантового состояния в другое, в связи с чем меняются значения квантовых чисел, происходит перестройка электронного облака. При этом атом поглощает или испускает квант энергии.

5. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Правило Хунда. Последовательность энергетических уровней и подуровней. Магнитные и электрические характеристики атомов.

Заполнение энергетических уровней электронами в многоэлектронных атомах подчиняется трем принципам.

Принцип Паули (1925г.): в любой атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были

бы одинаковы. Иными словами, данными значениями квантовых чисел n , l , m_l , m_s может характеризоваться только один электрон. Для любого другого электрона в атоме должно быть иным значение хотя бы одного из квантовых чисел.

Из принципа Паули непосредственно вытекает, что на одной орбитали может находиться лишь два электрона с $m_s = +1/2$ и $-1/2$.

Следовательно, в s -состоянии (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, в p -состоянии (три орбитали) — шесть, в d -состоянии (пять орбиталей) — десять, в f -состоянии (семь орбиталей) — четырнадцать электронов и т. д.

Поскольку число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 , то емкость энергетического уровня составляет $2n^2$ электронов, т. е. емкость уровней по мере удаления от ядра увеличивается и составляет 2 ($n = 1$), 8 ($n = 2$), 18 ($n = 3$), 32 ($n = 4$) и т. д. электронов (табл. 2).

Принцип наименьшей энергии: электроны при заполнении орбиталей занимают прежде всего те из них, энергия которых меньше. Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

Согласно данной последовательности, в первую очередь заполняется $1s$ -уровень, затем $2s$ -уровень и т. д.

Правило Гунда: заполнение s -, p -, d -, f -оболочек происходит таким образом, чтобы суммарный спин атома был максимальным. Анализ спектров и квантовая механика показывают, что заполнение квантовых ячеек происходит таким образом, что вначале электроны заполняют ячейки, различающиеся по магнитным квантовым числам, а лишь затем в ячейках появляются спаренные электроны.

Спиновое магнитное число определяет магнитные и электрические свойства атомов.